Ueber die

Constitution der Thiocarbizine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen
öffentlich zu verteidigen

am 1. August 1894

von

Ernst Löwenstein
aus Witten.

Opponenten:

Herr Cand. phil. Max Ginsberg.
„ Cand. phil Franz Westphal.
„ Dr. phil. Paul Michaëlis.

Berlin 1894.
Druck von J. Kerskes, Niederwallstr. 22.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0091

Meinem Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Theoretischer Teil.

Es ist bisher nicht gelungen, eine senfölartige Verbindung der Phenylhydrazinreihe darzustellen.

Herr Professor Dr. Emil Fischer[1]) hat seiner Zeit bei einem in dieser Richtung angestellten Versuche aus dem Sulfosemicarbazid des Phenylhydrazins durch Salzsäure kein Senföl, sondern das Phenylsulfocarbizin $C_6H_5 - N - NH$ erhalten.

$$\begin{array}{c} N - NH \\ \diagdown \; \diagup \\ CS \end{array}$$

Es war nicht unwahrscheinlich, dafs ein in den Imidgruppen der β-Stellung substituiertes Sulfocarbazid oder Sulfosemicarbazid durch Salzsäure in der gewünschten Weise zerlegt würde, da hier die Bildung des dreigliedrigen Carbizinringes ausgeschlossen ist. Zu diesem Zweck schien das Sulfocarbazid des β-Methylphenylhydrazins am geeignetsten. Dasselbe ist bereits von Stahel[2]) dargestellt und beschrieben worden. Er erhitzt ein Gemisch von β-Methylphenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade und erhält das Dimethyldiphenylsulfocarbazid als einen krystallisierten, unscharf bei 168° schmelzenden Körper. Zu seiner Darstellung wurde

[1]) Emil Fischer und Besthorn, Ann. 212, 316.

[2]) Stahel, Ann. 258, 242 bis 251.

ein anderes Verfahren eingeschlagen und der Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren um 8° höher, nämlich bei 176° gefunden. Der Grund dafür schien zunächst darin zu beruhen, dafs Stahel stereoisomere Carbazide unter den Händen gehabt habe, wodurch der Schmelzpunkt sich vielleicht erniedrigen würde.

Da Marckwald[1]) bisher keine Stereoisomeren bei den Carbaziden beobachtet hat, wurde auf die Reindarstellung des in der Mutterlauge steckenden Körpers die gröfste Sorgfalt verwandt. Es fand sich eine Substanz vom Schmelzpunkt 113°, die nach der späteren Untersuchung nichts anderes sein konnte als ein Sulfosemicarbazid des β-Methylphenylhydrazins und des Methylanilins, welch' letzteres von dem Ausgangsmaterial, dem β-Methylphenylhydrazin nur sehr schwer vollständig zu trennen ist. Es wurde daher mit Hülfe des Fischerschen Verfahrens[2]) absolut reines β-Methylphenylhydrazin hergestellt.

Dasselbe siedet bei 10 mm Druck bei 101 bis 102°. Es ist eine schwach gelb gefärbte fast geruchlose Flüssigkeit, welche sich nach wochenlangem Stehen am Licht unverändert klar erhält. Verwendet man dieses sorgfältig gereinigte Methylphenylhydrazin zur Darstellung des Dimethyldiphenylsulfocarbazids, so bildet sich nur dieses. Setzt man dem Reaktionsgemisch aber die berechnete Menge Methylanilin zu, so bildet sich fast quantitativ Dimethyldiphenylsulfosemicarbazid. Offenbar hatte Stahel ein Gemisch dieser beiden Harnstoffe unter den Händen, welches den nicht konstanten Schmelzpunkt 168° zeigte.

[1]) W. Marckwald, Ber. 92, 3098.
[2]) E. Fischer, Ann. 190, 152 und 236, 198.

Bei den Versuchen mittels Salzsäure aus dem Dimethyldiphenylsulfocarbazid das gewünschte Senföl zu erhalten, zeigte sich, dafs es hiervon vollständig zerstört wird. Dieselben Schwierigkeiten stellten sich heraus bei Essigsäureanhydrid[1]) und syrupförmiger Phosphorsäure[2]). Dagegen spaltet das Dimethyldiphenylsulfosemicarbazid mit alkoholischer Salzsäure sehr leicht Methylanilin ab und es resultiert ein schön krystallisiertes Hydrochlorat eines Körpers der empirischen Formel

$$C_6H_5NCH_3NCS,$$

der indessen gar keinen Senfölcharakter trägt. Er erwies sich identisch mit dem von Emil Fischer[3]) durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Phenylsulfocarbizin dargestellte Methylphenylsulfocarbizin

$$C_6H_5N{-}NCH_3.$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$CS$$

Aus der Beständigkeit der Base gegen starke Säuren, Alkalien, Aminbasen und Entschwefelungsmittel glaubt E. Fischer eine Verkettung der Stickstoffatome durch die CS-Gruppe zu einem aus drei Gliedern bestehenden Ringe annehmen zu dürfen. Ein älteres Beispiel ähnlicher Art bietet das Diazobenzolimid $C_6H_5N{-}N$, wo

$$\diagdown\!\diagup$$
$$N$$

ebenfalls die ringartige Struktur der Stickstoffgruppe die Stabilität des ganzen Systems und der Hydrazingruppe im Vergleich zu den Diazokörpern zu verursachen scheint.

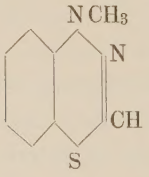
---

[1]) Stendemann, Ber. 16, 549, 2331.
[2]) A. W. Hofmann, Ber. 15, 986.
[3]) Emil Fischer und Besthorn, Ann. 212, 316.

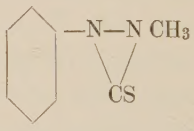
Diese Constitutionsformel entspricht aber nicht obiger Darstellungsweise, da bei der Leichtigkeit der Bildung eine Wanderung der Methylgruppe von dem β- zum α-ständigen Stickstoffatom nicht wohl angenommen werden kann. Es bleiben nur noch zwei Constitutionsmöglichkeiten zu erwägen. Entweder besitzt die Verbindung die Senfölformel

$$C_6H_5NCH_3N=C=S$$

oder das Schwefelatom hat in den Benzolkern eingegriffen unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes. Die Eigenschaften des Körpers sind nun derart, dafs die Senfölformel ausgeschlossen scheint. Es erübrigt also nur noch nachzuweisen, dafs der Schwefel in der Orthostellung zur Amidogruppe in den Phenylkern eingetreten ist. Dieses gelang mit Hülfe der Kalischmelze nachzuweisen, wobei das Disulfid des Methylamido-o-thiophenols erhalten wurde. Es kommt demnach dem Methylphenylsulfocarbizin folgende Formel zu:

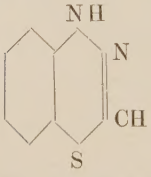


Neue Formel.

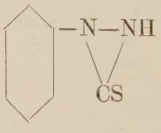


Alte Formel.

Dem nicht methylierten Carbizin folgende Formel:



Neue Formel.



Alte Formel.

Schliefslich schien es notwendig, die Reaktion, welche das Dimethyldiphenylsulfosemicarbazid ergeben hatte, auf ihre Verallgemeinerung hin zu prüfen.

Hier hat sich ergeben, dafs dieselbe einer weiteren Ausdehnung fähig ist, soweit es sich nicht um Amine handelt, welche mit Schwefelkohlenstoff zunächst Carbamin- oder Carbazinsäure bilden. Es läfst sich so ein Semicarbazid aus β-Methylphenylhydrazin und Aethylanilin darstellen. Auch auf β-Methylphenylhydrazin und Anilin läfst sich diese Bildungsweise für Sulfosemicarbazide ausdehnen. Dieser letztere Versuch hatte darum einiges Interesse, weil man ein Isomeres des von Professor E. Fischer[1]) aus Phenylsenföl und β-Methylphenylhydrazin gewonnenen Methyldiphenylsulfosemicarbazids erwarten durfte.

Allein diese Vermutung bestätigte sich nicht. Die nach beiden Methoden dargestellten Produkte erwiesen sich als identisch.

---

[1]) E. Fischer, Ann. 190, 152.

Experimenteller Teil.

Dimethyldiphenylsulfocarbazid.

$$CS<\begin{matrix}NH.NC_6H_5.CH_3\\NH.NC_6H_5.CH_3.\end{matrix}$$

Gleiche Mengen β-Methylphenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff wurden mit zwei Teilen absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflufskühler 10 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt; dann mit umgekehrtem Kühler der nicht angegriffene Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse krystallisch. Die Ausscheidung wird beschleunigt, wenn man die Gefäfswände ein wenig reibt. Die Krystalle werden abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Um aus der Mutterlauge das Dimethyldiphenylsulfocarbazid zu gewinnen, wird dieselbe mit dem doppelten Volumen fünfprozentiger Schwefelsäure versetzt, wodurch das nicht veränderte Methylphenylhydrazin als leicht lösliches schwefelsaures Salz in Lösung bleibt.

Die warzenförmig angeordneten farb- und geruchlosen Krystalle schmelzen bei 176° unter Zersetzung. Sie sind leicht löslich in absolutem Alkohol, schwerer in Schwefelkohlenstoff und Aether, unlöslich in Wasser.

In heifser Natronlauge sind sie nur wenig löslich, dagegen vollständig unter Braunfärbung in rauchender Salzsäure. Neutralisiert man diese Lösung mit Sodalösung, so fällt ein brauner amorpher Körper von hohem Stickstoffgehalt aus.

Zur Analyse wurde das Dimethyldiphenylsulfocarbazid bei 100° getrocknet.

0,165 g Substanz gaben bei 21° und 760 mm Druck 28 4 ccm Stickstoff.

Berechnet: für $CS(NHNC_6H_5CH_3)_2$	Gefunden:
N 19,58 pCt.	N 19,69 pCt.

Dimethyldiphenylsulfosemicarbazid.

$$CS<\begin{matrix}NH.NC_6H_5.CH_3\\NC_6H_5.CH_3.\end{matrix}$$

Aequimolekulare Mengen Methylanilin und β-Methylphenylhydrazin werden mit zwei Teilen Schwefelkohlenstoff und zwei Teilen absolutem Alkohol wie vorher für das Dimethyldiphenylsulfocarbazid angegeben, behandelt. Wenn man das Dimethyldiphenylsulfosemicarbazid in Alkohol löst und denselben langsam verdunsten läfst, so scheidet es sich in grofsen rhombischen Säulen aus, welche bei 113° schmelzen. Zur Darstellung dieser Verbindung läfst sich auch das rohe, Methylanilin enthaltende Methylphenylhydrazin verwenden. Man setzt demselben noch 40 pCt. Methylanilin zu und kocht es mit einem Teil Schwefelkohlenstoff und einem Teil Alkohol. Die Reaktion vollzieht sich schon bei Zimmertemperatur; der Harnstoff hat sich nach zwei bis drei Wochen fast quantitativ gebildet.

Er ist in absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht, weniger in Benzol löslich, unlöslich in Ligroïn und Wasser; er wird von verdünnter heifser Natronlauge nur wenig aufgenommen und von Quecksilberoxyd beim Kochen in alkoholischer Lösung nicht entschwefelt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

1) 0,2105 g gaben bei 18° und 764 mm Druck 28 ccm Stickstoff.
2) 0,1465 g gaben 0,1280 g $BaSO_4$.
3) 0,2213 g gaben 0,127 g H_2O und 0,5363 g CO_2.

	Berechnet für $CS(NC_6H_5CH_3)(NHNC_6H_5CH_3)$:	Gefunden:
N	15,50 pCt.	15,52 pCt.
S	11,83 „	11,94 „
H	6,27 „	6,37 „
C	66,40 „	66,11 „
	100,00 pCt.	100,24 pCt.

Methylphenylsulfosemicarbazid.

$$CS<\begin{matrix}NH.NC_6H_5.CH_3\\NH_2.\end{matrix}$$

10 g schwefelsaures β-Methylphenylhydrazin und 10 g Rhodanammonium werden mit 25 g absolutem Alkohol 10 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflufskühler gekocht. Die vom ausgeschiedenen schwefelsauren Ammonium abfiltrierte Lösung wird mit der doppelten Menge Wasser versetzt, wodurch das Methylphenylsulfosemicarbazid gefällt wird.

Dasselbe krystallisiert aus heifsem Wasser in mikroskopischen Oktaedern, welche bei 187° schmelzen. Das Methylphenylsulfosemicarbazid ist in absolutem Alkohol und heifsem Chloroform leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff wenig, in kaltem Wasser, Ligroïn und Benzol nicht löslich. Es wird von Salzsäure ziemlich leicht aufgenommen und beim Kochen damit nicht verändert.

Die Analyse bestätigte die Formel $CS(NH_2)(NHNC_6H_5CH_3)$. 0,239 g Substanz gaben bei 20° und 760 mm Druck 48,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 23,21 pCt.	23,37 pCt.

Methylphenylthiocarbizin.

20 g Dimethyldiphenylsulfosemicarbazid werden in schwach siedender alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade unter Rückflufskühlung mit 40 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1,19) versetzt, doch so, dafs die Reaktion nicht zu heftig wird. Dabei färbt sich die Flüssigkeit anfangs dunkelbraun und wird auf weiteren Zusatz von Salzsäure hellgelb. Nachdem alle Salzsäure eingetragen ist, läfst man noch eine halbe Stunde kochen und fällt nach dem Erkalten das salzsaure Methylphenylthiocarbizin durch wenig Aether als ein weifses Krystallmehl, welches abfiltriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird.

Das Dimethyldiphenylsulfosemicarbazid wird auf diese Weise quantitativ in salzsaures Methylphenyl-

thiocarbizin und salzsaures Methylanilin gespalten. Das Methylanilin kann aus der Mutterlauge wieder gewonnen werden, wenn man dieselbe mit Natronlauge versetzt, mit Aether auszieht und den ätherischen Auszug trocknet und destilliert.

Das freie Methylphenylthiocarbizin wird aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch überschüssige Soda in Freiheit gesetzt. Es fällt sofort in stark glänzenden schiefen Blättchen aus, welche bei 123° schmelzen. Denselben Schmelzpunkt giebt Professor Emil Fischer[1]) für das durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylsulfocarbizin erhaltene Methylphenylsulfocarbizin an.

Zuweilen erfolgt die Ausscheidung auch in Nadeln. Es ist unzersetzt flüchtig und sublimiert in farblosen schmalen Tafeln. Es ist in den meisten Lösungsmitteln löslich, besonders leicht in absolutem Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte die Formel $CSNNC_6H_5CH_3$.

1) 0,1707 g Substanz gaben 0,3675 g CO_2 und 0,0773 g H_2O.
2) 0,1655 g Substanz gaben bei 18° und 767 mm Druck 24,2 ccm Sticktoff.
3) 0,1863 g Substanz gaben 0,266 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,54 pCt.	58,64 pCt.
H	4,88 „	5,03 „
N	17,07 „	17,12 „
S	19,51 „	19,60 „
	100,00 pCt.	100,36 pCt.

[1]) Emil Fischer und Besthorn, Ann. 212, 316.

Salzsaures Methylphenylthiocarbizin.

$CSN_2C_6H_5 . CH_3$, HCl.

Das salzsaure Salz wird wie vorher beschrieben dargestellt.

Es krystallisiert in feinen Nadeln. In absolutem Alkohol und Aether ist es kaum, in Wasser sehr leicht löslich. Es schmilzt unter Braunfärbung und Gasentwickelung bei 290°.

Die Analyse bestätigte die Formel $CSNNC_6H_5CH_3$, HCl.

1) 0,173 g Substanz gaben bei 15° und 771 mm Druck 20,1 ccm Stickstoff.
2) 0,131 g Substanz gaben 0,0935 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,95 pCt.	13,83 pCt.
Cl	17,70 „	17,66 „

Wenn man das salzsaure Methylphenylthiocarbizin in wässriger Lösung mit Platinchloridlösung versetzt, so scheidet sich sofort ein gelbbrauner flockiger Niederschlag aus, der nach einiger Zeit krystallinisch wird.

Das Platinchloriddoppelsalz $(CSN_2C_6H_5 . CH_3, HCl)_2 PtCl_4$ krystallisiert in mikroskopischen Nadeln. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Die Platinbestimmung bestätigte die Formel $PtCl_4$, 2 $[CSN_2C_6H_5CH_3, HCl]$.

0,309 g Substanz gaben 0,081 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	26,32 pCt.	26,22 pCt.

Das Goldchloriddoppelsalz, $CSN_2C_6H_5 . CH_3 . HCl$, $AuCl_3$, welches auf Zusatz von wässriger Goldchloridlösung zur wässrigen Lösung des salzsauren Methyl-

phenylthiocarbizin entsteht, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisiert in gelben büschelförmig verwachsenen Nadeln.

Wenn man zur alkoholischen Lösung der freien Base alkoholische Pikrinsäurelösung giebt, scheidet sich sofort das pikrinsaure Methylphenylthiocarbizin $CSN_2C_6H_5 . CH_3$, C_6H_2, $OH (NO_2)_3$ in gelben sternförmig gruppierten Nadeln aus. Es ist in Alkohol und Aether schwer löslich, in Wasser fast unlöslich. Es schmilzt unter Zersetzung bei 240°.

Die Analyse bestätigte die Formel $CSNNC_6H_5CH_3$, $C_6H_2OH (NO_2)_3$.

0,195 g Substanz gaben 0,3055 g CO_2 und 0,052 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	42,64 pCt.	42,72 pCt.
H	3,04 „	2,97 „

Charakterisierung der tertiären Stickstoffgruppe.

Kocht man die alkoholische Lösung des Methylphenylthiocarbizin mit der gleichen Menge Jodmethyl auf dem Wasserbade am Rückflufskühler, so beginnt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit heftig zu stofsen. Beim Erkalten scheidet sich eine gelbe Krystallmasse aus. Dieselbe wird abfiltriert und die Mutterlauge noch etwa eine Stunde lang gekocht. Das Methylphenylthiocarbizin ist dann quantitativ in das quaternäre Jodid $CSN_2C_6H_5$, CH_3, JCH_3 übergegangen.

Dasselbe ist in heifsem Wasser ziemlich leicht, in absolutem Alkohol schwer und in Aether nicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in hellgelben sternförmig gruppierten Nadeln, welche bei 280° unter

Zersetzung schmelzen. Die Analyse bestätigte die Formel $C_6H_4.NCH_3.N{:}CH.S, JCH_3$.

1) 0,1315 g Substanz gaben bei 13,5° und 765 mm Druck 10,1 ccm Stickstoff.
2) 0,0878 g Substanz gaben 0,0674 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,15 pCt.	9,15 pCt.
J	41,50 „	41,48 „

Das Methylphenylthiocarbizin giebt keine Nitrosoverbindung. Zu diesem Versuch wurde dasselbe in überschüssiger Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt. Auf Zusatz von Sodalösung fiel das unveränderte Methylphenylthiocarbizin wieder aus.

Bromierung des Methylphenylthiocarbizin.

Setzt man zu dem in der zehnfachen Menge Chloroform gelösten Methylphenylthiocarbizin unter guter Kühlung die gleiche Menge Brom, welches in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst ist, so entsteht sofort ein dicker gelber Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Monobrommethylphenylthiocarbizin, $CSN_2 CH_3 C_6H_4Br$, HBr. Derselbe wird abfiltriert und mit Chloroform gewaschen.

Aus heifsem Wasser scheidet sich die Verbindung in büschelförmig angeordneten feinen Nadeln aus, welche bei 250° unter Zersetzung schmelzen. Das bromwasserstoffsaure Salz ist in Wasser ziemlich schwer und in Alkohol und Aether unlöslich.

Die Bromwasserstoffbestimmung bestätigte die Formel $BrC_6H_3NCH_3 . N : CHS$, HBr.

0,1655 g Substanz gaben 0,0961 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br 24,69 pCt.	24,71 pCt.

Das Monobrommethylphenylthiocarbizin wird aus dem bromwasserstoffsauren Salz erhalten, wenn man die wässrige Lösung desselben in Sodalösung giefst. Es scheidet sich in farblosen Nadeln aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert bei 106° schmelzen. In Wasser ist die Verbindung unlöslich.

Die Analyse des im Vacuum bis zum konstanten Gewicht getrockneten Körpers bestätigte die Formel $CSNNCH_3C_6H_4Br$.

1) 0,1698 g Substanz gaben bei 18° und 756 mm Druck 16,7 ccm Stickstoff.

2) 0,1782 g Substanz gaben 0,1379 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
N 11,52 pCt.	11,35 pCt.
Br 32,92 „	32,93 „

In verdünnter Salzsäure ist das Monobrommethylphenylthiocarbizin beim Kochen ziemlich leicht löslich. Das salzsaure Salz krystallisiert in mikroskopischen Stäbchen, die in kaltem Wasser und in Salzsäure schwer löslich sind.

Das gelb gefärbte Goldchloriddoppelsalz sowie das Platinchloriddoppelsalz entstehen sofort auf Zusatz der wässrigen Goldchlorid- resp. Platinchloridlösung zu dem in Salzsäure gelösten Monobrommethylphenylthiocarbizin. Sie krystallisieren in Nadeln und sind in Wasser sehr schwer löslich.

Das Pikrat entsteht, wenn man die alkoholische Lösung des Monobrommethylphenylthiocarbizin mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Es ist in Al-

kohol leicht löslich und krystallisiert in sternförmig gruppierten Nadeln.

Reduktion des Methylphenylthiocarbizin.

Die Doppelbindung zwischen der CH-Gruppe und dem benachbarten Stickstoffatom wird weder durch saure, noch durch alkalische Reduktionsmittel verändert, was E. Fischer[1]) auch für das Phenylsulfocarbizin angiebt.

Die Reduktion wurde mit Natriumamalgam in saurer und in alkalischer Lösung versucht, mit Jodwasserstoff und Phosphor auf dem Wasserbade, ferner mit Zinkstaub und Essigsäure und mit Zinkstaub in alkoholischer Natronlauge.

Oxydation des Methylphenylthiocarbizin.

Das Methylphenylthiocarbizin wird von Oxydationsmitteln zum Teil nicht angegriffen, zum Teil vollständig verbrannt, was Emil Fischer[2]) auch über das Phenylsulfocarbizin mitteilt.

Die Oxydationsversuche wurden mit Chromsäure, mit Kaliumpermanganat und mit Salpetersäure angestellt. 0,5 g Methylphenylthiocarbizin wurden in 15 ccm 33prozentiger Schwefelsäure gelöst und ebensoviel einer 25prozentigen Lösung von Natriumbichromat zugesetzt. Sofort scheidet sich eine gelbbraune Krystallmasse aus. Dieselbe besteht aus chromsaurem Methylphenylthiocarbizin und bildet wohl ausgebildete Nadeln, welche in heifsem Wasser leicht und in kaltem schwer löslich sind.

---

[1]) E. Fischer und Besthorn, Ann. 212, 316.
[2]) E. Fischer und Besthorn, Ann. 212, 316.

Wenn man aber das Methylphenylthiocarbizin mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Natriumbichromat erwärmt, so findet lebhafte Gasentwickelung statt, und die Flüssigkeit färbt sich grün. Die Untersuchung der Lösung ergab, dafs dieselbe neben schwefelsaurem Chromoxyd nur schwefelsaures Methylphenylthiocarbizin enthielt. Die Base wird offenbar von der Chromsäuremischung zum Teil vollständig verbrannt, zum anderen Teil nicht angegriffen.

Auch mit Kaliumpermanganat läfst sich das Methylphenylthiocarbizin nicht oxydieren. Sowohl in alkalischer wie in saurer Lösung wird dasselbe von Kaliumpermanganat teils vollständig zerstört, teils bleibt es unverändert.

Um das Methylphenylthiocarbizin mit Salpetersäure zu oxydieren, wurden 1,8 g der Base mit 20 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 im Wasserbade 10 Minuten auf 90—100° erhitzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit braun. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse, indem sich feine Krystallnadeln von Dinitromethylphenylthiocarbizin $CSN_2CH_3C_6H_3(NO_2)_2$ ausscheiden. Dieselben werden abfiltriert und mit verdünntem Alkohol gewaschen. In der Mutterlauge war keine Schwefelsäure vorhanden.

Die Verbindung ist in Alkohol sehr schwer, in Wasser, Benzol, Xylol und Aether nicht löslich, dagegen ziemlich leicht in heifsem Amylalkohol und in kochendem Eisessig. Auch von Salzsäure sowie von Alkalien wird sie nur sehr schwer aufgenommen. Auf dem Platinblech erhitzt, verpuffen die Krystalle und schmelzen bei 250° unter Braunfärbung und Gasentwickelung.

Die Analyse bestätigte die Formel

$$(NO_2)_2C_6H_2NCH_3 . N : CH . S$$

1) 0,1855 g Substanz gaben 0,2565 g CO_2 und 0,044 g H_2O.
2) 0,1615 g Substanz gaben bei 18° und 769 mm Druck 30,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C	37,80 pCt.	37,71 pCt.
H	2,36 „	2,64 „
N	22,05 „	21,96 „

Aufspaltung des sechsgliedrigen Carbizinringes mittels schmelzenden Aetzkalis.

50 g Aetzkali werden in einem Silbertiegel auf 225° erhitzt und in die Schmelze 5 g Methylphenylthiocarbizin möglichst schnell unter beständigem Umrühren eingetragen. Die Schmelze wird 5 Minuten auf 200—220° gehalten. Nach dem Erkalten wird sie in verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei eine zu starke Erhitzung zu vermeiden ist. Die schwefelsaure Lösung wird mit Soda neutralisiert und dreimal mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des ätherischen Auszuges hinterbleibt ein gelbes Oel, welches ein Mercaptan und in Säuren und Alkalien leicht löslich ist. Nach einigen Tagen erstarrt das Oel krystallinisch, wird in Alkalien unlöslich und bildet das entsprechende Disulfid des o-Methylamidophenylmercaptans $(C_6H_4 . NHCH_3 . S)_2$. Aus der Mutterlauge scheidet sich nach mehrtägigem Stehen noch eine geringe Menge des Disulfids aus, welches jedenfalls zunächst als Mercaptan in Lösung war und sich durch Oxydation an der Luft in das unlösliche Disulfid verwandelt hat.

Die Krystalle werden mit kaltem Amylalkohol gewaschen und aus warmem, 50prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Sie schmelzen bei 67—68°, erweichen aber schon bei 64°. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in vierseitigen geruchlosen goldgelben Tafeln. Von Säuren wird sie sehr leicht, von Alkalien nur beim Kochen ein wenig aufgenommen. Bei der Destillation im Vacuum erleidet sie Zersetzung. Mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht daraus in der Kälte ein gelbes Oel; dasselbe wurde mit Aether ausgezogen und gab nach dem Verdunsten des Aethers die Liebermannsche Nitrosoreaktion[1]): Bei der Einwirkung auf ein Gemenge von Phenol und Schwefelsäure und nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Kalilauge giebt es eine intensiv blaue Färbung.

Das Verhalten der Substanz sowie die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoultschen Gefrierpunktserniedrigungsmethode in Benzol ausgeführt, bestätigten die Verbindung als das Disulfid des o-Methylamidothiophenols.

Da letzteres bisher noch nicht beschrieben ist, blieb es immerhin zweifelhaft, ob der Schwefel wirklich in Orthostellung zur Amidogruppe stehe. Man mufste versuchen, einen bekannten Körper zu erhalten. Es lag nun nahe, die Schmelze mit dem von Emil Fischer[2]) dargestellten Phenylthiocarbizin auszuführen. Dasselbe wird hierbei nur sehr schwer angegriffen.

---

[1]) Liebermann, Ber. 15, 1529.
[2]) Fischer, Ann. 212, 316.

Bei der Neutralisation der in verdünnter Schwefelsäure gelösten Schmelze fällt zuerst die unveränderte Base heraus. Aus der Mutterlauge krystallisiert nach einigen Tagen das Disulfid des o-Amidophenylmercaptans $(C_6H_4NH_2 . S)_2$ vom Schmelzpunkt 93°, welches die von A. W. von Hofmann[1]) beschriebenen Eigenschaften zeigt und zweifellos aus dem ursprünglich in der Schmelze enthaltenen o-Amidophenylmercaptan durch Oxydation an der Luft entsteht. Hiermit war der Beweis endgültig geliefert, dafs der Schwefel in der Orthostellung zur Amidogruppe eingegriffen hat.

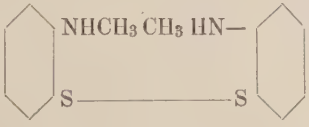
Zur Analyse wurde das Disulfid des o-Methylamidothiophenols im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1) 0,1465 g Substanz gaben 0,3275 g CO_2 und 0,0092 g H_2O.

2) 0,152 g Substanz gaben bei 15,5° und 761 mm Druck 13 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,87 pCt.	60,96 pCt.
H	5,80 „	6,28 „
N	10,17 „	10,07 „

Zur Molekulargewichtsbestimmung wurden 0,1813 g in 19,754 g Benzol gelöst. Der Schmelzpunkt des Benzols war 1,388°, der Schmelzpunkt der Lösung 1,220°, die Depression also 0,168°. Hieraus ergiebt sich das Molekulargewicht = 267, während dasselbe theoretisch für



= 276 ist.

[1]) A. W. v. Hofmann, Ber. 12, 2363.

Reduktion des Disulfids des o-Methylamidothiophenols.

Das bei der Kalischmelze erhaltene Disulfid wird in der zehnfachen Menge 20prozentiger Schwefelsäure gelöst und in die Lösung die doppelte Menge Zinkstaub eingetragen. Es tritt alsbald ein widerlicher Mercaptangeruch auf. Nach 10 Minuten langem Erwärmen ist die Reduktion beendet. Der nicht verbrauchte Zinkstaub wird abfiltriert, und das farblose Filtrat enthält das schwefelsaure Methylamidothiophenol. Versetzt man die Lösung mit so viel Natronlauge, bis der anfangs entstandene Niederschlag an Zinkoxydhydrat wieder in Lösung gegangen ist und fügt einige Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, so fällt eine gelbe krystallisierte Masse aus, die mit dem Disulfid, welches als Ausgangsmaterial gedient hatte, identisch ist. Es ist die Sulfhydrylgruppe zur Disulfidgruppe zurückoxydiert worden.

Das Thiophenol wird isoliert, wenn man die schwefelsaures Zink enthaltende schwefelsaure Lösung mit Sodalösung neutralisiert, vom ausgeschiedenen kohlensauren Zink abfiltriert und das Filtrat mit Aether ausschüttelt. Destilliert man den Aether ab, so hinterbleibt das Methylamidothiophenol als ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches sich sowohl in Alkalien wie in Säuren leicht löst. In saurer Lösung geht es mit Quecksilberchlorid eine in Wasser schwer und in absolutem Alkohol unlösliche gelb gefärbte Quecksilberdoppelverbindung ein.

Weiterer experimenteller Beweis

für die

Bildung der Sulfosemicarbazide aus β-Methylphenylhydrazin und aromatischen Aminen.

Methylaethyldiphenylsulfosemicarbazid.

$$CS<\begin{matrix}NH \cdot NC_6H_5CH_3\\ NC_6H_5 \cdot C_2H_5.\end{matrix}$$

Gleiche Mengen Aethylanilin und β-Methylphenylhydrazin werden mit 2 Teilen Schwefelkohlenstoff und 2 Teilen Alkohol 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflufskühler gekocht, sodann der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich Krystalle aus, welche bei 176° schmelzen, also Dimethyldiphenylsulfocarbazid sind. Dieselben werden abfiltriert und die Lösung mit 5prozentiger Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung versetzt. Die Schwefelsäure soll dazu dienen, die nicht in Reaktion getretenen Mengen von Aethylanilin und β-Methylphenylhydrazin als leicht lösliche schwefelsaure Salze in Lösung zu halten. Nach 12 Stunden haben sich wiederum Krystalle von Dimethyldiphenylsulfocarbazid ausgeschieden. Man filtriert dieselben ab und giebt zum Filtrat so viel 5prozentige Schwefelsäure, bis sich ein gelbes Oel ausscheidet. Dasselbe erstarrt nach etwa 24 Stunden. Es besteht der Hauptmenge nach aus Methylaethyldiphenylsulfosemicarbazid

und enthält nur wenig Dimethyldiphenylsulfocarbazid. Um es von letzterem zu reinigen, wird es mit wenig 50prozentigem Alkohol in der Kälte ausgezogen. Das Carbazid bleibt zurück, während nur das Semicarbazid in Lösung geht. Auf Zusatz von Wasser fällt es aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in farblosen Blättern, welche bei 83—84° schmelzen.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz bestätigte die Formel

$$CS\,(NC_6H_5C_2H_5)\,(NHNC_6H_5CH_3).$$

1) 0,1725 g Substanz gaben 0,426 g CO_2 und 0,0973 g H_2O.

2) 0,1643 g Substanz gaben bei 16,5° und 761 mm Druck 20,8 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,37 pCt.	67,36 pCt.
H	6,66 „	6,27 „
N	14,74 „	14,80 „

Methyldiphenylsulfosemicarbazid.

$$CS<\begin{matrix}NH\,.\,NC_6H_5\,.\,CH_3\\ NHC_6H_5.\end{matrix}$$

Aequimolekulare Mengen Anilin und β-Methylphenylhydrazin werden mit 2 Teilen Schwefelkohlenstoff und 2 Teilen Alkohol 10 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflufskühler gekocht, sodann der nicht angegriffene Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wird abfiltriert und mit sehr wenig verdünntem Alkohol gewaschen.

Sie besteht zum gröfsten Teil aus Diphenylsulfocarbamid, neben Dimethyldiphenylsulfocarbazid und Dimethyldiphenylsulfosemicarbazid. Die Krystallmasse wird mit 100 ccm kaltem Schwefelkohlenstoff ausgezogen und der Schwefelkohlenstoff abfiltriert. Wenn man denselben abdestilliert, so hinterbleibt eine Masse, welche unscharf zwischen 122 und 132° schmilzt. Sie stellt ein Gemisch dar, welches hauptsächlich das gewünschte Semicarbazid enthält. Man kann dasselbe von den Verunreinigungen durch fraktionierte Krystallisation trennen. Wenn man die Masse in kochendem Alkohol löst, so scheiden sich beim Erkalten zuerst schwere Krystalle aus, welche sogleich zu Boden sinken; sie sind Methyldiphenylsulfosemicarbazid. Später erst erfolgt die Ausscheidung des Carbamids in Blättern, welche länger in der Lösung suspendiert bleiben. Noch ehe die Ausscheidung des Carbamids erfolgt, werden die schweren Krystalle aus dem noch warmen Alkohol abfiltriert und mit sehr wenig verdünntem Alkohol gewaschen. Sie schmelzen bei 154° und sind demnach identisch mit dem von E. Fischer[1]) aus Phenylsenföl und β-Methylphenylhydrazin erhaltenen Methyldiphenylsulfosemicarbazid.

Die Analyse bestätigte die Formel $CS(NHC_6H_5)(NC_6H_5CH_3)$.

0,1495 g Substanz gaben bei 19° und 759 mm Druck 21,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 16,34 pCt.	16,35 pCt.

[1]) E. Fischer, Ann. 190, 152.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. Berliner Universitäts-Laboratorium im Sommersemester 1893/94 begonnen und im Wintersemester desselben Jahres zum Abschlufs gebracht.

Es sei mir vergönnt, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Emil Fischer für das mir stets gezeigte Wohlwollen herzlich zu danken.

Auch Herrn Dr. C. D. Harries fühle ich mich für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, durch welche er meine Arbeit gefördert hat, zu bestem Dank verpflichtet.

Thesen.

I.

Von den für die Knallsäure aufgestellten Constitutionsformeln verdient die Formel $\begin{matrix} C=N.OH \\ \| \\ C=N.OH \end{matrix}$ den Vorzug.

II.

Das Calomel ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern zerfällt beim Verdampfen in $Hg + HgCl_2$.

III.

Als Einheit der Atomgewichte ist der sechzehnte Teil des Sauerstoff-Atomgewichts zu wählen.

Vita.

Natus sum, Ernestus Löwenstein, Wittensis, die II mensis Maii a. h. s. LXXII patre Adolfo, matre Mathilda e gente Kohlberg quam ante hos octo annos morte praematura mihi ereptam valde lugeo. Fidei addictus sum mosaicae.

Primis litterarum rudimentis imbutus inter discipulos gymnasii realis Wittensis receptus a. h. s. LXXXXI maturitatis testimonium adeptus sum. Inde civibus universitatis Bonnensis adscriptus, ibi, deinde Genevae, denique Berolini bina per semestria studiis philosophicis, physicis, mineralogicis, chemicis me dedi.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Bonnae: Anschütz, Hertz (†), Kekulé, Kochs, Koser, Pohlig, Schaaffhausen (†), Strasburger.

Genevae: Duparc, Graebe, Guye, Pictet.

Berolini: Fischer, Gabriel, Klein, Kossel, Kundt (†), Landolt, Pringsheim, Zeller.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.